



(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.06.2002 Patentblatt 2002/26

(51) Int Cl.7: C07D 277/56, C07D 231/14,
C07D 333/38, C07D 335/02,
A01N 43/78, A01N 43/10,
A01N 43/18, A01N 43/56

(21) Anmeldenummer: 93114540.3

(22) Anmeldetag: 10.09.1993

(54) **Carbonsäureanilide, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen**

Carboxynilides derivatives, process for their preparation and fungicidal compositions containing them
Carboxanilides, procédé de préparation et compositions fungicides les contenant

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 371 950 EP-A- 0 545 099
WO-A-91/01311 WO-A-93/11117
FR-A- 1 546 183 FR-A- 2 337 997

(30) Priorität: 21.09.1992 DE 4231517

- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 19, 11. November 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 115750j, ABDEL-LATEEF ET AL 'Systemic and chemotherapeutic fungicidal activity-chemical structure relation of some 4-methyl-5-thiazolecarboxylic acid derivatives. Laboratory screening tests' Seite 142 ; & ACTA PHYTOPATHOL. Bd. 8, Nr. 3 , 1973 Seiten 269 - 282
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 15, 13. April 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 115825f, G. A. WHITE ET AL 'Thiophene carboxamide fungicides' Seite 187 ; & PESTIC. BIOCHEM. PHYSIOL Bd. 14, Nr. 1 , 1980 Seiten 26 - 40
- PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY Bd. 25, Nr. 2 , April 1986 , NEW YORK Seiten 188 - 204 G.A. WHITE ET AL 'Thiophene carboxamide fungicides'

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.1994 Patentblatt 1994/13

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

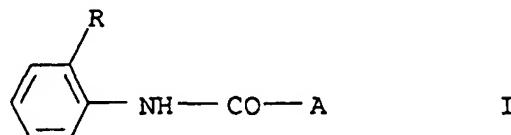
- Eicken, Karl, Dr.
D-6706 Wachenheim (DE)
- Koenig, Hartmann, Dr.
D-6703 Limburgerhof (DE)
- Ammermann, Eberhard, Dr.
d-6148 Heppenheim (DE)
- Lorenz, Gisela, Dr.
D-6730 Neustadt (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Carbonsäureanilide der Formel I

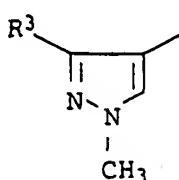


in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R C₃-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können:

Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

A ein cyclischer Rest der Formeln A5:



A5

wobei

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verwendung dieser Verbindungen.

Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere Botrytis.
[0003] Aus der Literatur sind N-(2-Methylphenyl)-3-methylthiophen-2-carbonsäureamid, N-(2-Methylphenyl)-2,5-di-methylthiophen-3-carbonsäureamid und N-(2-Methylphenyl)-1,3,5-trimethylpyrazol-4-carbonsäureamid als fungizide Wirkstoffe bekannt (DE A 22 01 091; Pestic. Biochem. Physiol. 25(2), 188-204 (1986)).

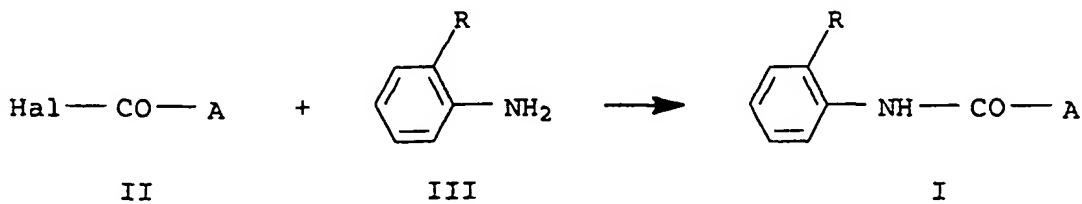
[0004] Außerdem werden in der nachveröffentlichten Anmeldung WO-A 93/11,117 die vom den Verbindungen I ausgenommenen Pyrazolcarbonsäureanilide als fungizid wirksam beschrieben.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem Wirkungsspektrum.

[00061] Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden

[0006] Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.
[0007] Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

[0008] Ma erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill, 1977) in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III umsetzt.



[0009] Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder Brom. Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 °C bis 50 °C.

[0010] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylo, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethyleketon, Diethylketon und tert.-Butylmethyleketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran.

[0011] Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0012] Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methylolithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Calciummethanolat, Calcium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht.

[0013] Besonders bevorzugt werden Triethylamin und Pyridin verwendet.

[0014] Die Basen werden im allgemeinen in äquimolarem Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt. Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-%, oder - im Falle der Verwendung von tertiären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

[0015] Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10 mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

[0016] Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel II und III sind bekannt oder können analog zu den bekannten Verbindungen synthetisiert werden (Helv. Chim. Acta, 60, 978 (1977); Zh. Org. Khim., 26, 1527 (1990); Heterocycles 26, 1885 (1987); Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 2160 (1982); THL 28, 593 (1987); THL 29, 5463 (1988)).

[0017] Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

35 R C₂-C₁₂-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 1-Ethyloctyl, 2-Ethyloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl, insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, Hexyl, Heptyl und 1-Methylheptyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordinfluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C₂-C₁₂-Alkoxy wie Ethoxy und geradkettiges oder verzweigtes Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkoxy wie Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexyloxy, 1-Methylpentylloxy, 2-Methylpentylloxy, 3-Methylpentylloxy, 4-Methylpentylloxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1-Ethyl-2-methylpropoxy, n-Heptyloxy,

1-Methylhexyloxy, 2-Methylhexyloxy, 3-Methylhexyloxy, 4-Methylhexyloxy, 5-Methylhexyloxy, 1-Ethylpentylloxy,
 2-Ethylpentylloxy, 1-Propylbutoxy, Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 1-Ethylhexyloxy, 2-Ethylhe-
 xyloxy, 1-Propylpentylloxy, 2-Propylpentylloxy, Nonyloxy, 1-Methyloctyloxy, 2-Methyloctyloxy, 1-Ethylheptyloxy,
 2-Ethylheptyloxy, 1-Propylhexyloxy, 2-Propylhexyloxy, Decyloxy, 1-Methylnonyloxy, 2-Methylnonyloxy, 1-Ethy-
 loctyloxy, 2-Ethyloctyloxy, 1-Propylheptyloxy und 2-Propylheptyloxy, insbesondere Ethoxy, Propyloxy, 1-Methy-
 lethoxy, Butyloxy, 1-Methylpropyloxy, 2-Methylpropyloxy, 1,1-Dimethylethoxy, Pentyloxy, Hexyloxy und 2-Ethyl-
 hexyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome die-
 ser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere
 Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Trichlorme-
 thyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlor-
 difluormethyloxy, 1-Fluorethylloxy, 2-Fluorethylloxy, 2,2-Difluorethylloxy, 2,2,2-Trifluorethylloxy, 2-Chlor-2-fluore-
 thylloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethylloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethylloxy, 2,2,2-Trichlorethylloxy und Pentafluorethylloxy;
 C₃-C₁₂-Alkenyl wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl,
 Nonenyl, Decenyl, Undecenyl und Dodecenyl, besonders gradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyl wie
 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pente-
 nyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Me-
 thyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl,
 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl,
 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl,
 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-bute-
 nyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dime-
 thyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethy-
 l-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-2-pro-
 enyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-hex-
 enyl, 2-Methyl-2-hexenyl, 1-Methyl-3-hexenyl, 2-Methyl-3-hexenyl, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl,
 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-heptenyl, 2-Methyl-2-heptenyl, 1-Methyl-3-heptenyl, 2-Me-
 thyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-hexenyl, 2-Ethyl-2-hexenyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl,
 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethy-
 l-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, ins-
 besondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-pro-
 enyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pente-
 nyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die
 Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und
 Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl, 2,3-Dichlor-2-propenyl,
 2,3,3-Trichlor-2-propenyl;
 C₃-C₁₂-Alkenyloxy wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyloxy, Butenyloxy, Pentenyloxy, Hexenyloxy, Hep-
 tenyloxy, Octenyloxy, Nonenyloxy, Decenyloxy, Undecenyloxy und Dodecenyloxy, besonders gradkettiges oder
 verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyloxy wie 2-Propenyloxy, 2-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Me-
 thyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenylo-
 xy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-
 2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy,
 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 3-Methyl-2-pentenyloxy, 4-Methyl-2-pentenylo-
 xy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 3-Methyl-3-pentenyloxy, 4-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-
 4-pentenyloxy, 2-Methyl-4-pentenyloxy, 3-Methyl-4-pentenyloxy, 4-Methyl-4-pentenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-bute-
 nyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-bute-
 nyloxy, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-3-bute-
 nyloxy, 1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3-butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-Trimethyl-
 2-propenyloxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Me-
 thyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-hexenyloxy, 2-Methyl-2-hex-
 enyloxy, 1-Methyl-3-hexenyloxy, 2-Methyl-3-hexenyloxy, 1-Ethyl-2-pentenyloxy, 2-Ethyl-2-pentenyloxy, 1-Ethy-
 l-3-pentenyloxy, 2-Ethyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-heptenyloxy, 2-Methyl-2-heptenyloxy, 1-Methyl-3-heptenylo-
 xy, 2-Methyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-hexenyloxy, 2-Ethyl-2-hexenyloxy, 1-Ethyl-3-hexenyloxy, 2-Ethyl-3-hex-
 enyloxy, 1-Methyl-2-octenyloxy, 2-Methyl-2-octenyloxy, 1-Methyl-3-octenyloxy, 2-Methyl-3-octenyloxy, 1-Ethy-
 l-2-heptenyloxy, 2-Ethyl-2-heptenyloxy, 1-Ethyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-octenyloxy,
 2-Ethyl-2-octenyloxy, 1-Ethyl-3-octenyloxy und 2-Ethyl-3-octenyloxy, insbesondere 2-Propenyloxy, 1-Methyl-
 2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy und 1-Methyl-
 2-pentenyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome
 dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere

Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl, 2,3-Dichlor-2-propenyl, 2,3,3-Trichlor-2-propenyl;

5 C_3-C_6 -Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;

10 C_3-C_6 -Alkinyloxy wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl und 1-Methyl-2-propinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;

15 Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

20 - C_1-C_4 -Alkyl wie vorstehend genannt;

- C_1-C_4 -Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

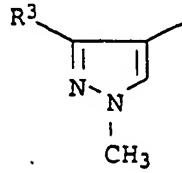
- C_1-C_4 -Alkoxy wie vorstehend genannt;

- C_1-C_4 -Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;

25 - C_1-C_4 -Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;

30 -oder C_1-C_4 -Halogenalkylthio, besonders C_1-C_2 -Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordinfluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio.

A steht für einen cyclischen Rest



A5

50 in dem R3 die folgende Bedeutung hat:

R3 C_1-C_4 -Alkyl wie vorstehend genannt oder C_1-C_4 -Halogenalkyl wie vorstehend genannt.

[0018] Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest A5 steht, wobei

R3 Methyl
oder C_1 -Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl,

Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl bedeutet.

[0019] Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest A5 steht,

5 wobei

R³ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl bedeutet.

[0020] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I, in denen

10 R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

[0021] Besonders bevorzugt sind ferner Verbindungen I, in denen

15 A für A5 und
R³ für Methyl oder Trifluormethyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

20 A für A5,
R³ für Methyl oder Trifluormethyl und
R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

25 A für A5,
R³ für Methyl oder Trifluormethyl und
R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.

30 [0022] Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in der folgenden Tabelle A zusammengestellt.

35

40

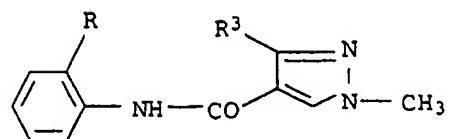
45

50

55

Tabelle A

5



I.5

10

	R ³	R
	CF ₃	i-C ₃ H ₇
15	CF ₃	n-C ₃ H ₇
	CF ₃	n-C ₄ H ₉
	CF ₃	sec.-C ₄ H ₉
20	CF ₃	i-C ₄ H ₉
	CF ₃	tert.-C ₄ H ₉
	CF ₃	n-C ₅ H ₁₁
	CF ₃	sec.-C ₅ H ₁₁
25	CF ₃	n-C ₆ H ₁₃
	CF ₃	n-C ₇ H ₁₅
	CF ₃	sec.-C ₇ H ₁₅
	CF ₃	1-Methylvinyl
30	CF ₃	2-Methylvinyl
	CF ₃	Allyl
	CF ₃	2-Methylallyl
35	CF ₃	2-Ethylallyl
	CF ₃	1-Methylallyl
	CF ₃	1-Ethylallyl
	CF ₃	1-Methyl-2-butenyl
40	CF ₃	1-Ethyl-2-butenyl
	CF ₃	1-Isopropyl-2-butenyl
	CF ₃	1-n-Butyl-2-butenyl
	CF ₃	1-Methyl-2-pentenyl
45	CF ₃	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
	CF ₃	Propargyl
	CF ₃	2-Butinyl
50	CF ₃	3-Butinyl
	CF ₃	Ethoxy
	CF ₃	Propoxy
	CF ₃	1-Methylethoxy
55	CF ₃	n-Butoxy

	R ³	R
5	CF ₃	1-Methylpropoxy
	CF ₃	2-Methylpropoxy
	CF ₃	1,1-Dimethylethoxy
10	CF ₃	n-Pentyloxy
	CF ₃	n-Hexyloxy
	CF ₃	2-Ethylhexyloxy
	CF ₃	2-Propenyloxy
15	CF ₃	2-Butenyloxy
	CF ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
	CF ₃	2-Pentenyloxy
20	CF ₃	3-Pentenyloxy
	CF ₃	3-Chlor-2-propenyloxy
	CF ₃	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
	CF ₃	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
25	CF ₃	2-Propinyloxy
	CF ₃	2-Butinyl-oxy
	CF ₃	3-Butinyl-oxy
30	CF ₃	1-Methyl-2-propinyloxy
	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	n-C ₃ H ₇
	CH ₃	n-C ₄ H ₉
35	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉
	CH ₃	i-C ₄ H ₉
	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉
40	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁
	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁
	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
45	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅
	CH ₃	Ethoxy

5

R ³	R
CH ₃	Propoxy
CH ₃	1-Methylethoxy
CH ₃	n-Butoxy
CH ₃	1-Methylpropoxy
CH ₃	2-Methylpropoxy
CH ₃	1,1-Dimethylethoxy
CH ₃	n-Pentyloxy
CH ₃	n-Hexyloxy
CH ₃	1-Ethyl-propoxy
CH ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
CHF ₂	i-C ₃ H ₇
CHF ₂	n-C ₃ H ₇
CHF ₂	n-C ₄ H ₉
CHF ₂	sec.-C ₄ H ₉
CHF ₂	i-C ₄ H ₉
CHF ₂	tert.-C ₄ H ₉
CHF ₂	n-C ₅ H ₁₁
CHF ₂	sec.-C ₅ H ₁₁
CHF ₂	n-C ₆ H ₁₃
CHF ₂	n-C ₇ H ₁₅
CHF ₂	sec.-C ₇ H ₁₅
CHF ₂	Ethoxy
CHF ₂	Propoxy
CHF ₂	1-Methylethoxy
CHF ₂	n-Butoxy
CHF ₂	1-Methylpropoxy
CHF ₂	2-Methylpropoxy
CHF ₂	1,1-Dimethylethoxy
CHF ₂	n-Pentyloxy
CHF ₂	n-Hexyloxy
CHF ₂	1-Ethyl-propoxy

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

R ³	R
CHF ₂	2-Methyl-2-propenyoxy
CHF ₂	Phenyl
CF ₃	2-Fluorphenyl
CH ₃	Phenyl
CH ₃	2-Fluorphenyl
CHF ₂	Phenyl
CHF ₂	2-Fluorphenyl

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0023] Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mikrozid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachsemulsionen, Tonemulsionen, Schlichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlschmierstoffe, Bohröl, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

[0024] Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

[0025] Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Faser gewächse (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeer gewächse (z.B. Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover corps).

[0026] Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen:

[0027] *Straphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsielle pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Streptovorticillium rubrireticuli*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium glaucum*, *Paecilomyces variotii*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus amstelodami*, *Phoma pigmentovora*, *Phoma violacea*, *Aureobasidium pullulans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Alternaria tenuis*, *Stemphylium macrosporoideum*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium resinae*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Geotrichum candidans*, *Monilia sitophila*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Nostoc muscorium*, *Oscillatoria limosa* und *Anabaena constricta*.

[0028] Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulat. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstreichen des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel wie Lignin-Sulfatblaugen und Methylcellulose.

[0029] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

[0030] Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials

- 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittelösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

5 [0031] Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 7 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;

10 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

15 III. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.

20 IV. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;

25 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphtalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;

30 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

35 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 6, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

40 VIII. eine stabile wässrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;

45 X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

50 [0032] Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethylammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

55 [0033] Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

[0034] Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

[0035] Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril Methylenbisthiocyanat Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat Mercaptobenzthiazol 1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on Trihydroxymethyl-nitro-methan Glutardialdehyd Chloracetamid Polyhexamethylenbisguanide 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5,2H-thiadiazin-2-thion Hexahydrotriazin N,N-Methylolchloracetamid 2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on Oxazolidine Bisoxazolidine 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid Benzyl-dimethyl-alkyl-(C₁₂-C₁₈)-ammoniumchlorid Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid Cetylpyridiniumchlorid Cetylpyridiniumbromid Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid Laurylpyridiniumchlorid Laurylpyridiniumbisulfat Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆) Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniummethylsulfat n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid (Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄) Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

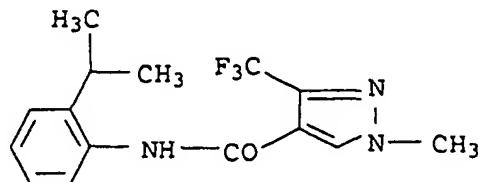
[0036] Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:

1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin Dimethylolharnstoff Tetramethylolacetylharnstoff Dimethylolglyoxalmonourin Hexamethylentetramin Glyoxal Glutardialdehyd N-Methylol-chloracetamid 1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin 1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin Imidazolidinylharnstoff 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid 1,3-Bis-(β-ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin 1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexamethylene-triazin 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan 2-Brom-2-nitropropanol 1,1'-Hexamethylene-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid] 4,4-Diaminodiphenoxypyropan 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol Sorbinsäure und ihre Salze p-Hydroxybenzoësäure und ihre Ester und Salze Zink-2-pyridinethiol-N-oxid 2-[(Hydroxymethyl)amino]-ethanol Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid) 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol Thio-bis-(4-chlorphenol) o-Phenyl-phenol Chlormethyl-dijodmethylsulfon p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal

Synthesebeispiele

[0037] Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

1. N-(2-(1-Methylethyl)phenyl)-1-methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureamid



a) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester

Zu einer Lösung von 1,38 g Methylhydrazin in 30 ml Ethanol tropft man bei -35 bis -40°C 7,20 g Ethoxy-methyl-4,4,4-trifluoracetessigsäureethylester und röhrt 1 Stunde bei 0°C und 1 h bei 40°C nach. Nach Verdampfen des Lösungsmittel isoliert man 6,02 g Kristalle vom Fp. 52 - 54°C, der zu 85 % aus dem obigen Ester und zu 15 % aus 1-Methyl-5-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester besteht.

b) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure

Zu 7,4 g Natriumhydroxid in 187 ml Wasser gibt man 41,5 g des obigen Rohprodukts aus a) setzt 3 ml Ethanol zu und röhrt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren von wenig Rückstand säuert man das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure auf pH 3 an. Nach Absaugen des Produkts, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen isoliert man 29,0 g der obigen Säure vom Fp. 201 - 202°C.

c) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure-2'-sec.-butylanilid

Zu einer Lösung von 2,91 g der Säure aus b) und 1,60 g Triethylamin in 30 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C 1,90 g Thionylchlorid zu und röhrt 3 Stunden bei 0°C nach. Anschließend tropft man bei gleicher Temperatur eine Mischung von 2,43 g 2-sec.-Butylanilin und 1,60 g Triethylamin zu und röhrt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 60 ml Wasser isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 4,30 g Rohprodukt, aus dem man nach Umkristallisation aus Cyclohexan 3,50

g des obigen Anilids vom Fp. 126 - 129°C erhält.

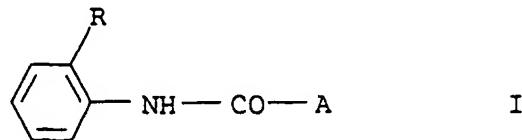
Beispiel 2

5 [0038]

10 a) Zu einer Lösung von 1,5 g 2-iso-Butylanilin und 1,0 g Triethylamin in 12 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C 2,5 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäurechlorid (J. Het. Chem. 22, 1621 (1985)). Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 70 ml Essigester. Nach Trocknen, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels sowie Anteigen des Rohprodukts mit Diisopropylether isoliert man 2,8 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 107 - 108°C.

15 b) In eine Lösung von 9,0 g des obigen Produkts und 0,7 g Phenol-4-sulfonsäure (65 %ig) in 100 ml Ethanol werden im Autoklav 30 ml Ammoniak aufgepreßt und bei 120°C 24 Stunden gerührt. Nach Entspannen wird der Austrag filtriert, eingeengt und das Rohprodukt zwischen 300 ml Essigester und 100 ml Wasser verteilt. Aus der organischen Phase isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 7,0 g 2-Amino-4-trifluormethyl-5-thiazol-carbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 193 - 196.

20 Tabelle 1



30

Bei- spiel Nr.	R	A	phys. Daten [Fp. (°C)]
35 1	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	126-129

40

45

50

55

Bei- spiel Nr.	R	A	phys. Daten [Fp. (°C)]
2	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	137-139
3	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	158-160
4	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	121-123
5	OCF ₂ CHF ₂	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	114-115
6	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	91- 93
7	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl	97-100
8	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl	122-126
9	Phenyl	1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl	115-118
10	Phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	147-148
11	4-Cl-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	151-153
12	4-OCH ₃ -phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	152-154
13	4-F-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	156-157
14	3-Cl-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	92- 94
15	2-CH ₃ -phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	119-122
16	CH ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	83- 85
17	OCF ₂ CHF ₂	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	96- 98
18	Phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	158-160
19	4-Cl-phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	165-166
20	4-OCH ₃ -phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	156-157
21	4-F-phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	175-176

Bei- spiel Nr.	R	A	phys. Daten [Fp. (°C)]
22	3-Cl-phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	104-106
23	2-CH ₃ -phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	137-139

Beispiele zur biologischen Wirkung:

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

[0039] Paprikasämlinge (Sorte: "Neusiedler Ideal Elite") mit 4-5 gut entwickelten Blättern wurden mit einer wässrigen Suspension [80% Wirkstoff / 20% Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnäß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüh

und anschließend 5 Tage bei 22-24°C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

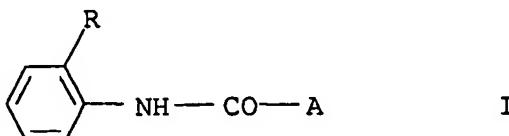
[0040] Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontroll-Pflanzen einen Pilzbefall von 80% auf, während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 1, 3, 4, 5 und 6 behandelten Pflanzen maximal zu 15% befallen waren.

5

Patentansprüche

1. Carbonsäureanilide der Formel I

10

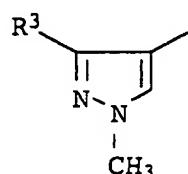


20 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

25 R C₃-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei
diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;

Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

25 A ein cyclischer Rest der Formel A5:



A5

40 wobei

R³ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet.

2. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und

45 R³ Methyl oder C₁-Halogenalkyl bedeutet.

3. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und

50 R³ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II

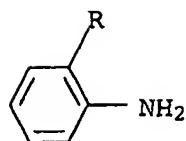
Hal-CO-A

II

55

in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III

5



III

umsetzt.

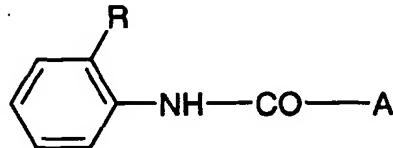
10

5. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und inerte Zusatzstoffe.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 behandelt.
- 15
7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.
- 20
8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Botrytis.

Claims

25 1. A carboxanilide of the formula I

30



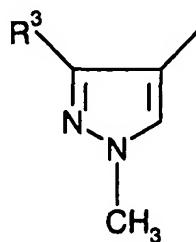
I

35 in which the substituents have the following meaning:

R is C₃-C₁₂-alkyl, C₂-C₁₂-alkoxy, C₃-C₁₂-alkenyl, C₃-C₁₂-alkenyloxy, C₃-C₆-alkynyl, C₃-C₆-alkynyoxy, where these groups can be partially or completely halogenated;
 40 phenyl which can carry one to five halogen atoms and/or one to three of the following radicals: C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-alkylthio or C₁-C₄-haloalkylthio;

A is a cyclic radical of the formula A5:

45



50

55

A5

where

R³ is C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄-haloalkyl.

2. A carboxanilide of the formula I, as claimed in claim 1, in which R has the meaning given in claim 1 and

5 R³ is methyl or C₁-haloalkyl.

3. A carboxanilide of the formula I, as claimed in claim 1, in which R has the meaning given in claim 1 and

10 R³ is methyl, difluoromethyl or trifluoromethyl.

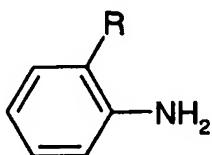
4. A process for the preparation of the compounds I as claimed in one of claims 1 - 3, which comprises reacting a carboxylic acid halide of the formula II

15 Hal-CO-A

II

in which Hal is a halogen atom, in a manner known per se, in the presence of a base with an aniline of the formula III

20



25 III.

25

5. A composition for controlling harmful fungi, comprising a fungicidal amount of a compound of the formula I as 30 claimed in claim 1, 2 or 3 and inert additives.

6. A procedure for controlling harmful fungi, which comprises treating the harmful fungi, their habitat and/or the plants or materials to be kept free from harmful fungi with a fungicidally active amount of a compound of the formula I as 35 claimed in claim 1, 2 or 3.

7. The use of the compounds I as claimed in claim 1, 2 or 3 for controlling harmful fungi.

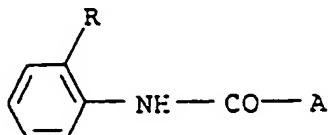
8. The use of the compounds I as claimed in claim 1, 2 or 3 for controlling botrytis.

40

Revendications

1. Carboxanilides de formule I

45



I

50

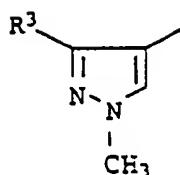
dans laquelle les symboles ont les significations suivantes :

R : un groupe alkyle en C₃-C₁₂, alcoxy en C₂-C₁₂, alcényle en C₃-C₁₂, alcényoxy en C₃-C₁₂, alcynyle en C₃-C₆, alcynyoxy en C₃-C₆, tous ces groupes pouvant être halogénés en totalité ou en partie ;

55 un groupe phényle qui peut porter un à cinq atomes d'halogènes et/ou un à trois des substituants suivants : alkyle en C₁-C₄, halogénoalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, halogénoalcoxy en C₁-C₄, alkylthio en C₁-C₄, ou halogénoalkylthio en C₁-C₄.

A : un radical cyclique de formule A5

5



10

A5

dans laquelle

15 R³ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ou halogénoalkyle en C₁-C₄.

2. Carboxanilides de formule I selon la revendication 1, dans laquelle R a les significations indiquées dans la revendication 1 et

20 R³ représente un groupe méthyle ou halogénoalkyle en C₁.

3. Carboxanilides de formule I selon la revendication 1, dans laquelle R a les significations indiquées dans la revendication 1 et

25 R³ représente un groupe méthyle, difluorométhyle ou trifluorométhyle.

4. Procédé pour la préparation des composés I selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que l'on fait réagir un halogénure d'acide carboxylique de formule II**

30

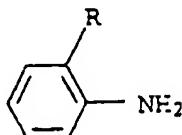
Hal-CO-A

II

dans laquelle Hal représente un atome d'halogène, de manière connue en soi et en présence d'une base, avec une aniline de formule III

35

40



III

5. Produit pour combattre les mycètes nuisibles, contenant une quantité fongicide d'un composé de formule I selon la revendication 1, 2 ou 3 et des additifs inertes.

6. Procédé pour combattre les mycètes nuisibles, **caractérisé par le fait que l'on traite les mycètes nuisibles, leur habitat et/ou les végétaux ou matériaux à protéger contre les mycètes nuisibles par une quantité fongicide efficace d'un composé de formule I selon la revendications 1, 2 ou 3.**

50 7. Utilisation des composés I selon la revendications 1, 2 ou 3 pour la lutte contre les mycètes nuisibles.

8. Utilisation des composés I selon la revendications 1, 2 ou 3 pour la lutte contre Botrytis.

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 589 313 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93114620.3**

(51) Int. Cl.5: **C07C 233/65, C07D 213/82,
C07D 327/06, C07D 333/38,
C07D 231/14, C07D 277/56,
C07D 335/02, C07D 309/28,
C07D 307/68, A01N 43/40,
A01N 43/50, A01N 43/78,
A01N 43/84, A01N 37/22**

(22) Anmeldetag: **11.09.93**

(30) Priorität: **21.09.92 DE 4231519**

(27) Erfinder: **Eicken, Karl, Dr.**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.94 Patentblatt 94/13

Am Huettenwingert 12

D-6706 Wachenheim(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**

Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

Von-Gagern-Strasse 2

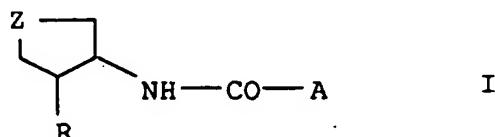
D-6148 Heppenheim(DE)

Erfinder: **Lorenz, Gisela, Dr.**
Erlenweg 13

D-6730 Neustadt(DE)

(54) **Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.**

(57) **N-Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide der Formel I**

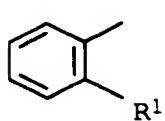


in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

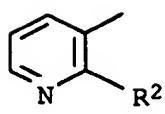
R ggf. subst. Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl oder Benzyl;

Z CH_2CH_2 oder $\text{CH}=\text{CH}$;

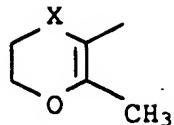
A einer der Reste A1 bis A7:



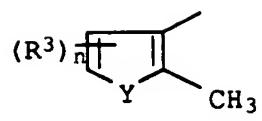
A1



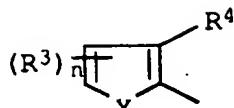
A2



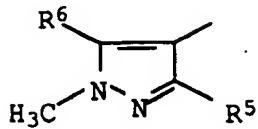
A3



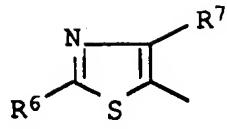
A4



A5



A6



A7

mit

X -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-;

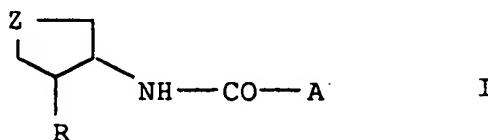
Y -O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R₅ und R⁷ Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl;R³ und R⁶ Wasserstoff, Halogen oder Alkyl;

n 1 oder 2;

Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft N-Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide der Formel I



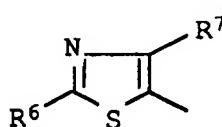
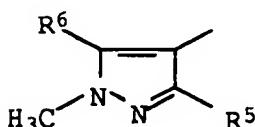
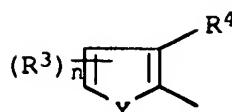
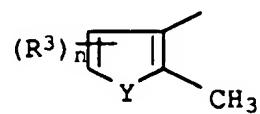
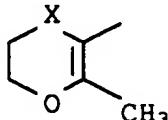
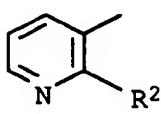
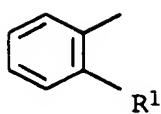
in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

10 R C₂-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkanyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können; C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können; Phenyl oder Benzyl, wobei die Phenylringe jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

15 Z CH₂CH₂ oder CH=CH;

A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7

20



in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

35 X -CH₂-, -S-, -SO- oder SO₂-;

40 Y -O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁷ Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³ und R⁶ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

45 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Aus der Literatur N-Cyclohexyl-carbonsäuresäureamide mit fungiziden Eigenschaften bekannt (z.B. N-(2-Methylcyclohexyl)-2-chlornicotinsäureamid aus DE-A 24 17 216; N-Cyclohexyl-2-methylbenzoësäureamid, N-Cyclohexyl-3-methylthiophen-2-carbonsäureamid, N-Cyclohexyl-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid, N-Cyclohexyl-2-methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-carbonsäureamid aus Pestic. Biochem. Physiol., 34, 255 (1989)).

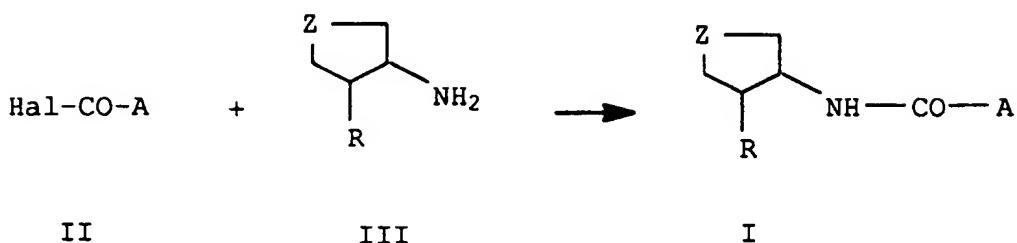
Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Botrytis.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Man erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill,

1977) in Gegenwart einer Base mit einem Cyclohexylamin der Formel III umsetzt.

5



10

II

III

I

Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder Brom.

15 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 °C bis 50 °C.

Geeignete Lösungsmittel sind:

20 Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol, Xylol und Methylenchlorid.

25 Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

30 Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methyllithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außerdem organische Basen, z.B. tertäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin und N-35 Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht.

35 Besonders bevorzugt werden Triethylamin und Pyridin.

40 Die Basen werden im allgemeinen in äquimolarem Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt. Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-%, oder - im Falle der Verwendung von tertären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

45 Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10 mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

50 Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel III sind in der Literatur bekannt (Tetrahedron Lett., Vol. 32, 1695 (1991); Houben Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 11/1, S. 382 f. & 611 f.; J. Chem. Soc. C. 10, 1805 (1971); J. Org. Chem. 53, 4852 (1988); Tetrahedron 23, 2421 (1967); Tetrahedron 47, 3075 (1991)) oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden. Die bei der Reaktion z.T. anfallenden cis/trans Gemische der Verbindungen III können im allgemeinen destillativ getrennt werden.

55 Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R

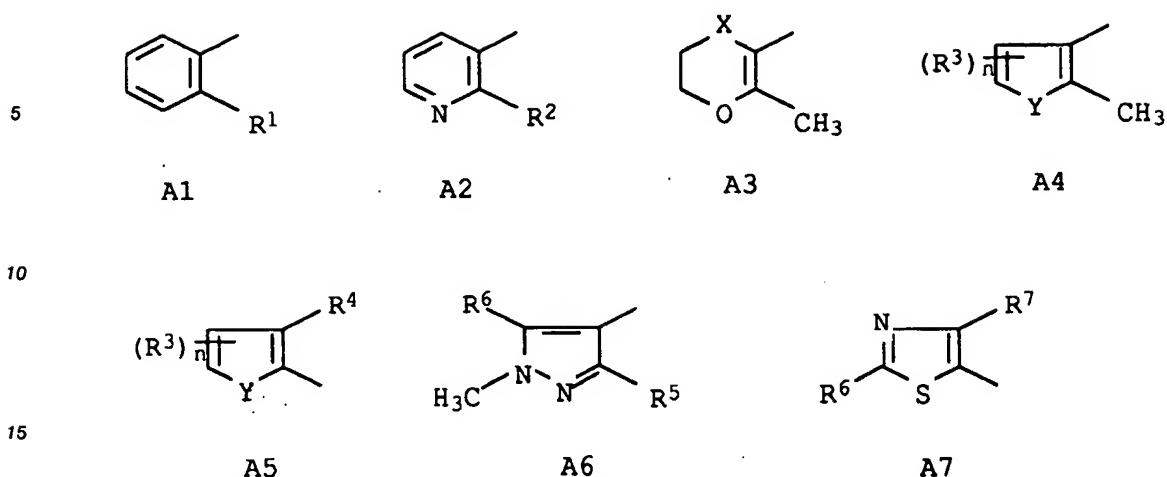
C₂-C₁₂-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpen-

5 nyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl, 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethyl-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, insbesondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl, 2,3-Dichlor-2-propenyl und 2,3,3-Trichlor-2-propenyl;

10 $C_3\text{-}C_{12}$ -Alkenyloxy wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyloxy, Butenylloxy, Pentenyloxy, Hexenyloxy, Heptenyloxy, Octenyloxy, Nonenyloxy, Decenyloxy, Undecenyloxy und Dodecenyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes $C_3\text{-}C_{10}$ -Alkenyloxy wie 2-Propenyloxy, 2-Butenylloxy, 3-Butenylloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenylloxy, 2-Methyl-2-butenylloxy, 3-Methyl-2-butene-
15 yloxy, 1-Methyl-3-butenylloxy, 2-Methyl-3-butenylloxy, 3-Methyl-3-butene-
20 yloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenylloxy, 2-Methyl-2-pentenylloxy, 3-Methyl-2-pentenylloxy, 4-Methyl-2-pentenylloxy, 1-Methyl-3-pentenylloxy, 2-Methyl-3-pentenylloxy, 3-methyl-3-pentenylloxy, 4-Methyl-3-pentenylloxy, 1-Methyl-4-pentenylloxy, 2-Methyl-4-pentenylloxy, 3-Methyl-4-pentenylloxy, 4-Methyl-4-pentenylloxy, 1,1-Dimethyl-2-butene-
25 yloxy, 1,1-Dimethyl-3-butene-
30 yloxy, 1,2-Dimethyl-2-butene-
35 yloxy, 1,2-Dimethyl-3-butene-
40 yloxy, 1,3-Dimethyl-2-butene-
45 yloxy, 1,3-Dimethyl-3-butene-
50 yloxy, 2,2-Dimethyl-3-butene-
55 yloxy, 2,3-Dimethyl-2-butene-
60 yloxy, 2,3-Dimethyl-3-butene-
65 yloxy, 1-Ethyl-2-butene-
70 yloxy, 1-Ethyl-3-butene-
75 yloxy, 2-Ethyl-2-butene-
80 yloxy, 2-Ethyl-3-butene-
85 yloxy, 1,1,2-Trimethyl-2-propenylloxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenylloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenylloxy, 1-Methyl-2-pentenylloxy, 2-Methyl-2-pentenylloxy, 1-Methyl-3-pentenylloxy, 2-Methyl-3-pentenylloxy, 1-Methyl-2-hexenylloxy, 2-Methyl-2-hexenylloxy, 1-Methyl-3-hexenylloxy, 2-Methyl-3-hexenylloxy, 1-Ethyl-2-pentenylloxy, 2-Ethyl-2-pentenylloxy, 1-Ethyl-3-pentenylloxy, 2-Ethyl-3-pentenylloxy, 1-Ethyl-2-heptenylloxy, 2-Ethyl-2-heptenylloxy, 1-Ethyl-3-heptenylloxy, 2-Ethyl-3-heptenylloxy, 1-Ethyl-2-octenylloxy, 2-Ethyl-2-octenylloxy, 1-Ethyl-3-octenylloxy und 2-Ethyl-3-octenylloxy, insbesondere 2-Propenylloxy, 1-Methyl-2-propenylloxy, 2-Methyl-2-propenylloxy, 2-Pentenylloxy, 3-Pentenylloxy, 1-Methyl-2-butenylloxy und 1-Methyl-2-pentenylloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenylloxy, 2,3-Dichlor-2-propenylloxy und 2,3,3-Trichlor-2-propenylloxy;

$C_3\text{-}C_6$ -Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und

Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;
 5 $C_3\text{-}C_6$ -Alkinylxy wie 2-Propinylxy, 2-Butinylxy, 3-Butinylxy, 1-Methyl-2-propinylxy, 2-Pentinylxy, 3-Pentinylxy, 4-Pentinylxy, 1-Methyl-3-butinylxy, 2-Methyl-3-butinylxy, 1-Methyl-2-butinylxy, 1,1-Dimethyl-2-propinylxy, 1-Ethyl-2-propinylxy, 2-Hexinylxy, 3-Hexinylxy, 4-Alkinylxy, 5-Hexinylxy, 1-Methyl-2-pentinylxy, 1-Methyl-3-pentinylxy, 1-Methyl-4-pentinylxy, 2-Methyl-3-pentinylxy, 2-Methyl-4-pentinylxy, 3-Methyl-4-pentinylxy, 4-Methyl-3-pentinylxy, 1,1-Dimethyl-2-butinylxy, 1,1-Dimethyl-3-butinylxy, 1,2-Dimethyl-3-butinylxy, 2,2-Dimethyl-3-butinylxy, 1-Ethyl-2-butinylxy, 1-Ethyl-3-butinylxy, 2-Ethyl-3-butinylxy und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinylxy, vorzugsweise 2-Propinylxy, 2-Butinylxy, 1-Methyl-2-propinylxy und 1-Methyl-2-butinylxy, 2-Propinylxy, 2-Butinylxy, 3-Butinylxy und 1-Methyl-2-propinylxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinylxy, 3-Chlor-2-butinylxy und 4-Chlor-3-butinylxy;
 10 $C_3\text{-}C_7$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei diese Ringe ein bis drei $C_1\text{-}C_4$ -Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;
 15 $C_4\text{-}C_7$ -Cycloalkenyl wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis drei $C_1\text{-}C_4$ -Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;
 20 $C_3\text{-}C_7$ -Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei $C_1\text{-}C_4$ -Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;
 25 oder $C_4\text{-}C_7$ -Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentyloxy, 2-Cyclopentyloxy, 3-Cyclopentyloxy, 1-Cyclohexenyloxy, 2-Cyclohexenyloxy, 3-Cyclohexenyloxy, 1-Cycloheptynyloxy, 2-Cycloheptynyloxy, 3-Cycloheptynyloxy und 4-Cycloheptynyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei $C_1\text{-}C_4$ -Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;
 30 oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl wie vorstehend genannt;
 35 $C_1\text{-}C_4$ -Halogenalkyl wie vorstehend genannt;
 40 $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy wie vorstehend genannt;
 45 $C_1\text{-}C_4$ -Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;
 oder $C_1\text{-}C_4$ -Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;
 50 oder $C_1\text{-}C_4$ -Halogenalkylthio, besonders $C_1\text{-}C_2$ -Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio;
 A steht für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7



in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

20 X $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$;
Y $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$;
R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁷ unabhängig voneinander Halogen wie Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, oder C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

25 R³ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;
n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, wobei X und Y die vorstehend gegebene Bedeutung und die Substituenten für die folgenden Reste stehen:

R¹ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

35 R² Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

40 R⁴ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

R⁵ Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

R⁶ Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

45 R⁷ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen der R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, wobei X und Y die vorstehend gegebene Bedeutung und die Substituenten für die folgenden Gruppen stehen:

R¹ Chlor, Brom, Jod, Methyl oder Trifluormethyl;

R² Chlor oder Trifluormethyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

55 R⁴ Chlor oder Methyl;

R⁵ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

R⁶ Wasserstoff, Chlor oder Methyl;

R⁷ Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind insbesondere auch solche Verbindungen 1 bevorzugt, in denen die Gruppen R und NHCOA trans zueinander angeordnet sind.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:

- Verbindungen I, in denen

5 R für Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Cyclohexen-1-yl, Phenyl oder Benzyl steht, wobei die Phenylreste jeweils noch eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

10 R für Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclohexen-1-yl, Phenyl oder Benzyl steht, wobei die Phenylreste jeweils noch eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy und C₁-C₂-Alkylthio,

insbesondere Verbindungen I, in denen

15 R für Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclohexen-1-yl, Phenyl oder Benzyl steht, wobei die Phenylreste jeweils noch eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkoxy.

- Verbindungen I, in denen

20 A für A1, A2, A3, A4, A6 oder A7 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A1, A2, A3, A4 (Y = O), A6 oder A7 steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A1 steht,

25 vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A1 steht und

R¹ für Chlor, Brom, Methyl und Trifluormethyl steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A1 steht und

30 R¹ für Brom, Methyl und Trifluormethyl steht und

R für sek.-Butyl, Cyclopent-2-en-1-yl und Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A2 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

35 A für A2 und

R² für Chlor steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A2,

R² für Chlor,

40 Z für CH₂CH₂ und

R für Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclohexen-1-yl, Phenyl oder Benzyl steht, wobei die Phenylreste jeweils noch eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl und C₁-C₄-Alkoxy.

- Verbindungen I, in denen

45 A für A3 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A3

X für Sauerstoff und Schwefel und

Z für CH₂CH₂ steht,

50 insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A3,

X für Sauerstoff und Schwefel,

Z für CH₂CH₂ und

R für sek.-Butyl steht.

55 - Verbindungen I, in denen

A für A4 und

Y für Sauerstoff steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A4 und
 Y für Sauerstoff und
 R³ für Methyl steht.
 insbesondere Verbindungen I, in denen

5 A für A4,
 Y für Sauerstoff,
 R³ für Methyl,
 Z für CH₂CH₂ und
 R für sek.-Butyl und Cyclohexen-1-yl steht.

10 - Verbindungen I, in denen
 A für A6 steht,
 vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A6 und
 R⁵ und R⁶ für Methyl stehen,
 insbesondere Verbindungen I, in denen
 A für A6,
 R⁵ und R⁶ für Methyl,
 Z für CH₂CH₂ und
 R für Cyclohexen-1-yl steht.

15 - Verbindungen I, in denen
 A für A7 steht,
 vorzugsweise Verbindungen I, in denen
 A für A7 und

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl und Trifluormethyl stehen,
 insbesondere Verbindungen I, in denen
 A für A7 und
 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl und Trifluormethyl,
 Z für CH₂CH₂ und
 R für Propyl, Butyl, sek.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclohexen-1-yl, Phenyl oder Benzyl steht,
 wobei die Phenylreste jeweils noch eine bis drei der folgenden Gruppen tragen
 können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl und C₁-C₄-Alkoxy.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Tabellen A bis G zusammengestellt.

35

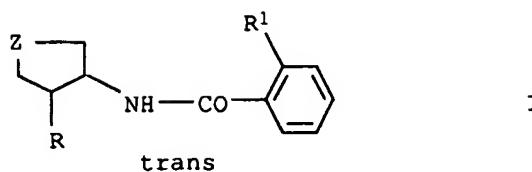
40

45

50

55

Tabelle A



10

	R ¹	R	Z
15	CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
20	CF ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
25	CF ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
30	CF ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
35	CF ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
40	CF ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
45	CF ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
50	CF ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	Allyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	Phenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂

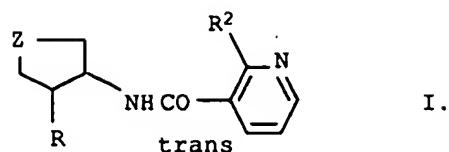
R ¹	R	Z
CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	Allyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	Phenyl	CH ₂ CH ₂
Br	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
Br	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
Br	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
Br	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
Br	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
Br	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
Br	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
Br	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
Br	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
Br	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
Br	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂

R ¹	R	Z	
5	Br	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
Br	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂	
Br	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂	
Br	Allyl	CH ₂ CH ₂	
Br	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂	
10	Br	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
Br	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂	
Br	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂	
15	Br	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
Br	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂	
Br	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂	
Br	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂	
20	Br	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
Br	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂	
Br	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂	
Br	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂	
25	Br	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
Br	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂	
Br	Phenyl	CH ₂ CH ₂	
30	CF ₃	C ₂ H ₅	CH=CH
CF ₃	i-C ₃ H ₇	CH=CH	
CF ₃	n-C ₃ H ₇	CH=CH	
CF ₃	n-C ₄ H ₉	CH=CH	
CF ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH	
CF ₃	i-C ₄ H ₉	CH=CH	
35	CF ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
CF ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH	
CF ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH	
CF ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH	
40	CF ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
CF ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH	
CF ₃	1-Methylvinyl	CH=CH	
CF ₃	2-Methylvinyl	CH=CH	
45	CF ₃	Allyl	CH=CH
CF ₃	2-Methylallyl	CH=CH	
CF ₃	2-Ethylallyl	CH=CH	
CF ₃	1-Methylallyl	CH=CH	
50	CF ₃	1-Ethylallyl	CH=CH
CF ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH	

R ¹	R	Z
CF ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
CF ₃	Cyclopropyl	CH=CH
CF ₃	Cyclobutyl	CH=CH
CF ₃	Cyclopentyl	CH=CH
CF ₃	Cyclohexyl	CH=CH
CF ₃	2-Cyclopentenyl	CH=CH
CF ₃	1-Cyclopentenyl	CH=CH
CF ₃	2-Cyclohexenyl	CH=CH
CF ₃	1-Cyclohexenyl	CH=CH
CF ₃	Phenyl	CH=CH
CH ₃	C ₂ H ₅	CH=CH
CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH=CH
CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH=CH
CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH=CH
CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH=CH
CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
CH ₃	1-Methylvinyl	CH=CH
CH ₃	2-Methylvinyl	CH=CH
CH ₃	Allyl	CH=CH
CH ₃	2-Methylallyl	CH=CH
CH ₃	2-Ethylallyl	CH=CH
CH ₃	1-Methylallyl	CH=CH
CH ₃	1-Ethylallyl	CH=CH
CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
CH ₃	Cyclopropyl	CH=CH
CH ₃	Cyclobutyl	CH=CH
CH ₃	Cyclopentyl	CH=CH
CH ₃	Cyclohexyl	CH=CH
CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH=CH
CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH=CH
CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH=CH
CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH=CH

R ¹	R	Z
5 CH ₃	Phenyl	CH=CH
Br	C ₂ H ₅	CH=CH
Br	i-C ₃ H ₇	CH=CH
Br	n-C ₃ H ₇	CH=CH
Br	n-C ₄ H ₉	CH=CH
10 Br	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
Br	i-C ₄ H ₉	CH=CH
Br	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
15 Br	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
Br	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
Br	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
20 Br	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
Br	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
Br	1-Methylvinyl	CH=CH
Br	2-Methylvinyl	CH=CH
25 Br	Allyl	CH=CH
Br	2-Methylallyl	CH=CH
Br	2-Ethylallyl	CH=CH
30 Br	1-Methylallyl	CH=CH
Br	1-Ethylallyl	CH=CH
Br	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
Br	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
35 Br	Cyclopropyl	CH=CH
Br	Cyclobutyl	CH=CH
Br	Cyclopentyl	CH=CH
40 Br	Cyclohexyl	CH=CH
Br	2-Cyclopentenyl	CH=CH
Br	1-Cyclopentenyl	CH=CH
45 Br	2-Cyclohexenyl	CH=CH
Br	1-Cyclohexenyl	CH=CH
	Phenyl	CH=CH

Tabelle B

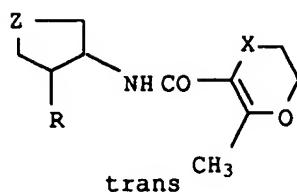


10

	R ²	R	Z
15	C1	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	C1	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	C1	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
20	C1	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	C1	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	C1	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	C1	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
25	C1	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	C1	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	C1	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
	C1	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
30	C1	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	C1	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	C1	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	C1	Allyl	CH ₂ CH ₂
35	C1	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	C1	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	C1	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	C1	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
40	C1	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	C1	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	C1	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
	C1	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
45	C1	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
	C1	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
	C1	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	C1	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
50	C1	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	C1	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	C1	Phenyl	CH ₂ CH ₂
	C1	C ₂ H ₅	CH=CH

	R ²	R	Z
5	Cl	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	Cl	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	Cl	n-C ₄ H ₉	CH=CH
10	Cl	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	Cl	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	Cl	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
15	Cl	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	Cl	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	Cl	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
20	Cl	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	Cl	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	Cl	1-Methylvinyl	CH=CH
	Cl	2-Methylvinyl	CH=CH
25	Cl	Allyl	CH=CH
	Cl	2-Methylallyl	CH=CH
	Cl	2-Ethylallyl	CH=CH
	Cl	1-Methylallyl	CH=CH
30	Cl	1-Ethylallyl	CH=CH
	Cl	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	Cl	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
35	Cl	Cyclopropyl	CH=CH
	Cl	Cyclobutyl	CH=CH
	Cl	Cyclopentyl	CH=CH
	Cl	Cyclohexyl	CH=CH
40	Cl	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	Cl	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	Cl	2-Cyclohexenyl	CH=CH
	Cl	1-Cyclohexenyl	CH=CH
45	Cl	Phenyl	CH=CH

Tabelle C



	X	R	Z
15	CH ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
20	CH ₂	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
25	CH ₂	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
30	CH ₂	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	Allyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
35	CH ₂	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
40	CH ₂	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
45	CH ₂	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
50	CH ₂	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₂	Phenyl	CH ₂ CH ₂

	X	R	Z
5	S	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	S	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	S	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	S	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	S	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
10	S	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	S	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	S	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	S	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
15	S	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
	S	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	S	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
20	S	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	S	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	S	Allyl	CH ₂ CH ₂
	S	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	S	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
25	S	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	S	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	S	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	S	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
30	S	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
	S	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
	S	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
	S	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
35	S	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	S	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	S	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	S	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
40	S	Phenyl	CH ₂ CH ₂
	O	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	O	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	O	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
45	O	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	O	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	O	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	O	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
50	O	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	O	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂

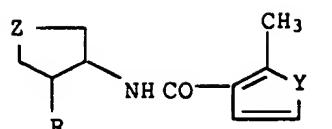
	X	R	Z
5	O	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
	O	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	O	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
10	O	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	O	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	O	Allyl	CH ₂ CH ₂
	O	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
15	O	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	O	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	O	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
20	O	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	O	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	O	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
25	O	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
	O	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
	O	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
	O	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
30	O	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	O	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	O	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	O	Phenyl	CH ₂ CH ₂
35	CH ₂	C ₂ H ₅	CH=CH
	CH ₂	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	CH ₂	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	CH ₂	n-C ₄ H ₉	CH=CH
40	CH ₂	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₂	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₂	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
45	CH ₂	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CH ₂	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
	CH ₂	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CH ₂	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
50	CH ₂	1-Methylvinyl	CH=CH
	CH ₂	2-Methylvinyl	CH=CH
	CH ₂	Allyl	CH=CH
	CH ₂	2-Methylallyl	CH=CH
	CH ₂	2-Ethylallyl	CH=CH
	CH ₂	1-Methylallyl	CH=CH

	X	R	Z
5	CH ₂	1-Ethylallyl	CH=CH
	CH ₂	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₂	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
10	CH ₂	Cyclopropyl	CH=CH
	CH ₂	Cyclobutyl	CH=CH
	CH ₂	Cyclopentyl	CH=CH
	CH ₂	Cyclohexyl	CH=CH
15	CH ₂	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₂	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₂	2-Cyclohexenyl	CH=CH
	CH ₂	1-Cyclohexenyl	CH=CH
20	CH ₂	Phenyl	CH=CH
	S	C ₂ H ₅	CH=CH
	S	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	S	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	S	n-C ₄ H ₉	CH=CH
	S	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
25	S	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	S	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	S	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	S	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
30	S	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
	S	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	S	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	S	1-Methylvinyl	CH=CH
35	S	2-Methylvinyl	CH=CH
	S	Allyl	CH=CH
	S	2-Methylallyl	CH=CH
	S	2-Ethylallyl	CH=CH
40	S	1-Methylallyl	CH=CH
	S	1-Ethylallyl	CH=CH
	S	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	S	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
45	S	Cyclopropyl	CH=CH
	S	Cyclobutyl	CH=CH
	S	Cyclopentyl	CH=CH
	S	Cyclohexyl	CH=CH
50	S	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	S	1-Cyclopentenyl	CH=CH

X	R	Z
S	2-Cyclohexenyl	CH=CH
S	1-Cyclohexenyl	CH=CH
S	Phenyl	CH=CH
O	C ₂ H ₅	CH=CH
O	i-C ₃ H ₇	CH=CH
O	n-C ₃ H ₇	CH=CH
O	n-C ₄ H ₉	CH=CH
O	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
O	i-C ₄ H ₉	CH=CH
O	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
O	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
O	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
O	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
O	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
O	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
O	1-Methylvinyl	CH=CH
O	2-Methylvinyl	CH=CH
O	Allyl	CH=CH
O	2-Methylallyl	CH=CH
O	2-Ethylallyl	CH=CH
O	1-Methylallyl	CH=CH
O	1-Ethylallyl	CH=CH
O	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
O	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
O	Cyclopropyl	CH=CH
O	Cyclobutyl	CH=CH
O	Cyclopentyl	CH=CH
O	Cyclohexyl	CH=CH
O	2-Cyclopentenyl	CH=CH
O	1-Cyclopentenyl	CH=CH
O	2-Cyclohexenyl	CH=CH
O	1-Cyclohexenyl	CH=CH
O	Phenyl	CH=CH

Tabelle D

5



I.4

trans

10

15

20

25

30

35

40

45

50

	R	Y	Z
	C ₂ H ₅	S	CH ₂ CH ₂
	i-C ₃ H ₇	S	CH ₂ CH ₂
	n-C ₃ H ₇	S	CH ₂ CH ₂
	n-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	sec.-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	i-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	tert.-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	n-C ₅ H ₁₁	S	CH ₂ CH ₂
	sec.-C ₅ H ₁₁	S	CH ₂ CH ₂
	n-C ₆ H ₁₃	S	CH ₂ CH ₂
	n-C ₇ H ₁₅	S	CH ₂ CH ₂
	sec.-C ₇ H ₁₅	S	CH ₂ CH ₂
	1-Methylvinyl	S	CH ₂ CH ₂
	2-Methylvinyl	S	CH ₂ CH ₂
	Allyl	S	CH ₂ CH ₂
	2-Methylallyl	S	CH ₂ CH ₂
	2-Ethylallyl	S	CH ₂ CH ₂
	1-Methylallyl	S	CH ₂ CH ₂
	1-Ethylallyl	S	CH ₂ CH ₂
	1-Methyl-2-but enyl	S	CH ₂ CH ₂
	1-Ethyl-2-but enyl	S	CH ₂ CH ₂
	Cyclopropyl	S	CH ₂ CH ₂
	Cyclobutyl	S	CH ₂ CH ₂
	Cyclopentyl	S	CH ₂ CH ₂
	Cyclohexyl	S	CH ₂ CH ₂
	2-Cyclopentenyl	S	CH ₂ CH ₂
	1-Cyclopentenyl	S	CH ₂ CH ₂
	2-Cyclohexenyl	S	CH ₂ CH ₂
	1-Cyclohexenyl	S	CH ₂ CH ₂
	Phenyl	S	CH ₂ CH ₂

55

	R	Y	Z
5	C ₂ H ₅	O	CH ₂ CH ₂
	i-C ₃ H ₇	O	CH ₂ CH ₂
	n-C ₃ H ₇	O	CH ₂ CH ₂
	n-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
10	sec.-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
	i-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
	tert.-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
	n-C ₅ H ₁₁	O	CH ₂ CH ₂
15	sec.-C ₅ H ₁₁	O	CH ₂ CH ₂
	n-C ₆ H ₁₃	O	CH ₂ CH ₂
	n-C ₇ H ₁₅	O	CH ₂ CH ₂
	sec.-C ₇ H ₁₅	O	CH ₂ CH ₂
20	1-Methylvinyl	O	CH ₂ CH ₂
	2-Methylvinyl	O	CH ₂ CH ₂
	Allyl	O	CH ₂ CH ₂
	2-Methylallyl	O	CH ₂ CH ₂
	2-Ethylallyl	O	CH ₂ CH ₂
25	1-Methylallyl	O	CH ₂ CH ₂
	1-Ethylallyl	O	CH ₂ CH ₂
	1-Methyl-2-butenyl	O	CH ₂ CH ₂
	1-Ethyl-2-butenyl	O	CH ₂ CH ₂
30	Cyclopropyl	O	CH ₂ CH ₂
	Cyclobutyl	O	CH ₂ CH ₂
	Cyclopentyl	O	CH ₂ CH ₂
	Cyclohexyl	O	CH ₂ CH ₂
35	2-Cyclopentenyl	O	CH ₂ CH ₂
	1-Cyclopentenyl	O	CH ₂ CH ₂
	2-Cyclohexenyl	O	CH ₂ CH ₂
	1-Cyclohexenyl	O	CH ₂ CH ₂
40	Phenyl	O	CH ₂ CH ₂
	C ₂ H ₅	S	CH=CH
	i-C ₃ H ₇	S	CH=CH
	n-C ₃ H ₇	S	CH=CH
	n-C ₄ H ₉	S	CH=CH
45	sec.-C ₄ H ₉	S	CH=CH
	i-C ₄ H ₉	S	CH=CH
	tert.-C ₄ H ₉	S	CH=CH
	n-C ₅ H ₁₁	S	CH=CH
50	sec.-C ₅ H ₁₁	S	CH=CH

	R	Y	Z
5	n-C ₆ H ₁₃	S	CH=CH
	n-C ₇ H ₁₅	S	CH=CH
	sec.-C ₇ H ₁₅	S	CH=CH
	1-Methylvinyl	S	CH=CH
	2-Methylvinyl	S	CH=CH
10	Allyl	S	CH=CH
	2-Methylallyl	S	CH=CH
	2-Ethylallyl	S	CH=CH
	1-Methylallyl	S	CH=CH
15	1-Ethylallyl	S	CH=CH
	1-Methyl-2-butenyl	S	CH=CH
	1-Ethyl-2-butenyl	S	CH=CH
20	Cyclopropyl	S	CH=CH
	Cyclobutyl	S	CH=CH
	Cyclopentyl	S	CH=CH
	Cyclohexyl	S	CH=CH
	2-Cyclopentenyl	S	CH=CH
25	1-Cyclopentenyl	S	CH=CH
	2-Cyclohexenyl	S	CH=CH
	1-Cyclohexenyl	S	CH=CH
	Phenyl	S	CH=CH
30	C ₂ H ₅	O	CH=CH
	i-C ₃ H ₇	O	CH=CH
	n-C ₃ H ₇	O	CH=CH
	n-C ₄ H ₉	O	CH=CH
35	sec.-C ₄ H ₉	O	CH=CH
	i-C ₄ H ₉	O	CH=CH
	tert.-C ₄ H ₉	O	CH=CH
	n-C ₅ H ₁₁	O	CH=CH
40	sec.-C ₅ H ₁₁	O	CH=CH
	n-C ₆ H ₁₃	O	CH=CH
	n-C ₇ H ₁₅	O	CH=CH
	sec.-C ₇ H ₁₅	O	CH=CH
45	1-Methylvinyl	O	CH=CH
	2-Methylvinyl	O	CH=CH
	Allyl	O	CH=CH
	2-Methylallyl	O	CH=CH
50	2-Ethylallyl	O	CH=CH
	1-Methylallyl	O	CH=CH

R	Y	Z
1-Ethylallyl	O	CH=CH
1-Methyl-2-butenyl	O	CH=CH
1-Ethyl-2-butenyl	O	CH=CH
Cyclopropyl	O	CH=CH
Cyclobutyl	O	CH=CH
Cyclopentyl	O	CH=CH
Cyclohexyl	O	CH=CH
2-Cyclopentenyl	O	CH=CH
1-Cyclopentenyl	O	CH=CH
2-Cyclohexenyl	O	CH=CH
1-Cyclohexenyl	O	CH=CH
Phenyl	O	CH=CH

20

25

30

35

40

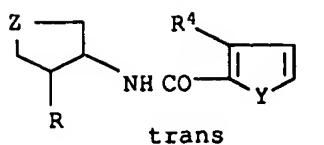
45

50

55

Tabelle E

5



I.5

10

	R ⁴	R	Y	Z
15	CH ₃	i-C ₃ H ₇	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₃ H ₇	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
20	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	i-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	O	CH ₂ CH ₂
25	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	O	CH ₂ CH ₂
30	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Ethoxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Propoxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	1-Methylethoxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-Butoxy	O	CH ₂ CH ₂
35	CH ₃	1-Methylpropoxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	2-Methylpropoxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-Pentyloxy	O	CH ₂ CH ₂
40	CH ₃	n-Hexyloxy	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Cyclopentyl	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Cyclopentenyl	O	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	S	CH ₂ CH ₂
45	CH ₃	n-C ₃ H ₇	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	i-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
50	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	S	CH ₂ CH ₂

55

	R ⁴	R	Y	Z
5	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	S	CH ₂ CH ₂
10	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Ethoxy	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Propoxy	S	CH ₂ CH ₂
15	CH ₃	1-Methylethoxy	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-Butoxy	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	1-Methylpropoxy	S	CH ₂ CH ₂
20	CH ₃	2-Methylpropoxy	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	n-Pentyloxy	S	CH ₂ CH ₂
25	CH ₃	n-Hexyloxy	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Cyclopentyl	S	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	Cyclopentenyl	S	CH ₂ CH ₂
30	CH ₃	i-C ₃ H ₇	O	CH=CH
	CH ₃	n-C ₃ H ₇	O	CH=CH
	CH ₃	n-C ₄ H ₉	O	CH=CH
35	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	O	CH=CH
	CH ₃	i-C ₄ H ₉	O	CH=CH
	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	O	CH=CH
40	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	O	CH=CH
	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	O	CH=CH
	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	O	CH=CH
45	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	O	CH=CH
	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	O	CH=CH
	CH ₃	Ethoxy	O	CH=CH
	CH ₃	Propoxy	O	CH=CH
50	CH ₃	1-Methylethoxy	O	CH=CH
	CH ₃	n-Butoxy	O	CH=CH
	CH ₃	1-Methylpropoxy	O	CH=CH
	CH ₃	2-Methylpropoxy	O	CH=CH
	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	O	CH=CH
	CH ₃	n-Pentyloxy	O	CH=CH
	CH ₃	n-Hexyloxy	O	CH=CH
	CH ₃	Cyclopentyl	O	CH=CH
	CH ₃	Cyclopentenyl	O	CH=CH
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	S	CH=CH

R ⁴	R	Y	Z
5 CH ₃	n-C ₃ H ₇	S	CH=CH
CH ₃	n-C ₄ H ₉	S	CH=CH
CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	S	CH=CH
CH ₃	i-C ₄ H ₉	S	CH=CH
10 CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	S	CH=CH
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	S	CH=CH
CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	S	CH=CH
15 CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	S	CH=CH
CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	S	CH=CH
CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	S	CH=CH
20 CH ₃	Ethoxy	S	CH=CH
CH ₃	Propoxy	S	CH=CH
CH ₃	1-Methylethoxy	S	CH=CH
CH ₃	n-Butoxy	S	CH=CH
25 CH ₃	1-Methylpropoxy	S	CH=CH
CH ₃	2-Methylpropoxy	S	CH=CH
CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	S	CH=CH
CH ₃	n-Pentyloxy	S	CH=CH
30 CH ₃	n-Hexyloxy	S	CH=CH
CH ₃	Cyclopentyl	S	CH=CH
CH ₃	Cyclopentenyl	S	CH=CH

35

40

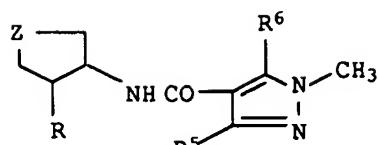
45

50

55

Tabelle F

5



10

trans

15

R ⁵	R ⁶	R	Z
CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	Allyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
CH ₃	H	Phenyl	CH ₂ CH ₂

40

45

50

55

	R ⁵	R ⁶	R	Z
5	CF ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
10	CF ₃	H	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
15	CF ₃	H	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	Allyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
20	CF ₃	H	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
25	CF ₃	H	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CF ₃	H	Phenyl	CH ₂ CH ₂
30	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH=CH
	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₃	H	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH=CH
35	CH ₃	H	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₃	H	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CH ₃	H	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
40	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
45	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
50	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		
	CH ₃	H		

	R ⁵	R ⁶	R	Z
5	CH ₃	H	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
	CH ₃	H	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CH ₃	H	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
10	CH ₃	H	1-Methylvinyl	CH=CH
	CH ₃	H	2-Methylvinyl	CH=CH
	CH ₃	H	Allyl	CH=CH
	CH ₃	H	2-Methylallyl	CH=CH
15	CH ₃	H	2-Ethylallyl	CH=CH
	CH ₃	H	1-Methylallyl	CH=CH
	CH ₃	H	1-Ethylallyl	CH=CH
20	CH ₃	H	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₃	H	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₃	H	Cyclopropyl	CH=CH
25	CH ₃	H	Cyclobutyl	CH=CH
	CH ₃	H	Cyclopentyl	CH=CH
	CH ₃	H	Cyclohexyl	CH=CH
	CH ₃	H	2-Cyclopentenyl	CH=CH
30	CH ₃	H	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₃	H	2-Cyclohexenyl	CH=CH
	CH ₃	H	1-Cyclohexenyl	CH=CH
35	CH ₃	H	Phenyl	CH=CH
	CF ₃	H	C ₂ H ₅	CH=CH
	CF ₃	H	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	CF ₃	H	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	CF ₃	H	n-C ₄ H ₉	CH=CH
40	CF ₃	H	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	H	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	H	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
45	CF ₃	H	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CF ₃	H	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
	CF ₃	H	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CF ₃	H	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
50	CF ₃	H	1-Methylvinyl	CH=CH
	CF ₃	H	2-Methylvinyl	CH=CH
	CF ₃	H	Allyl	CH=CH
	CF ₃	H	2-Methylallyl	CH=CH
	CF ₃	H	2-Ethylallyl	CH=CH
	CF ₃	H	1-Methylallyl	CH=CH

	R ⁵	R ⁶	R	Z
5	CF ₃	H	1-Ethylallyl	CH=CH
	CF ₃	H	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	CF ₃	H	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
10	CF ₃	H	Cyclopropyl	CH=CH
	CF ₃	H	Cyclobutyl	CH=CH
	CF ₃	H	Cyclopentyl	CH=CH
15	CF ₃	H	Cyclohexyl	CH=CH
	CF ₃	H	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	CF ₃	H	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	CF ₃	H	2-Cyclohexenyl	CH=CH
20	CF ₃	H	1-Cyclohexenyl	CH=CH
	CF ₃	H	Phenyl	CH=CH

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle G

5

10

15

20

25

30

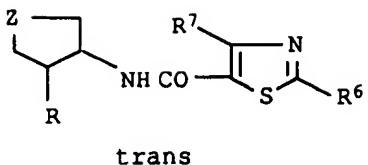
35

40

45

50

55



I.7

R ⁷	R ⁶	R	Z
CF ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	Allyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
CF ₃	CH ₃	Phenyl	CH ₂ CH ₂

	R ⁷	R ⁶	R	Z
5	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
10	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ CH ₂
15	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	1-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	2-Methylvinyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	Allyl	CH ₂ CH ₂
20	CH ₃	CH ₃	2-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	2-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	1-Methylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	1-Ethylallyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
25	CH ₃	CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	Cyclopropyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	Cyclobutyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₂
30	CH ₃	CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH ₂ CH ₂
	CH ₃	CH ₃	Phenyl	CH ₂ CH ₂
35	CF ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
40	CF ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
45	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
50	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH=CH

	R ⁷	R ⁶	R	Z
5	CF ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	1-Methylvinyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	2-Methylvinyl	CH=CH
10	CF ₃	CH ₃	Allyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	2-Methylallyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	2-Ethylallyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	1-Methylallyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	1-Ethylallyl	CH=CH
15	CF ₃	CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	Cyclopropyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	Cyclobutyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	Cyclopentyl	CH=CH
20	CF ₃	CH ₃	Cyclohexyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH=CH
	CF ₃	CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH=CH
25	CF ₃	CH ₃	Phenyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH=CH
30	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₅ H ₁₁	CH=CH
35	CH ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	sec.-C ₇ H ₁₅	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	1-Methylvinyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	2-Methylvinyl	CH=CH
40	CH ₃	CH ₃	Allyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	2-Methylallyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	2-Ethylallyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	1-Methylallyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	1-Ethylallyl	CH=CH
45	CH ₃	CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	Cyclopropyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	Cyclobutyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	Cyclopentyl	CH=CH
50	CH ₃	CH ₃	Cyclohexyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH=CH
	CH ₃	CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH=CH

R ⁷	R ⁶	R	Z
5	CH ₃	1-Ethylallyl	CH=CH
	CH ₃	1-Methyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₃	1-Ethyl-2-butenyl	CH=CH
	CH ₃	Cyclopropyl	CH=CH
	CH ₃	Cyclobutyl	CH=CH
10	CH ₃	Cyclopentyl	CH=CH
	CH ₃	Cyclohexyl	CH=CH
	CH ₃	2-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₃	1-Cyclopentenyl	CH=CH
	CH ₃	2-Cyclohexenyl	CH=CH
15	CH ₃	1-Cyclohexenyl	CH=CH
	CH ₃	Phenyl	CH=CH

20

Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mikroziid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachsemulsionen, Tonemulsionen, Schlichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlsmierstoffe, Bohröl, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

30 Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (z.B. Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und 40 Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover corps).

Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen:

Straphylococcus aureus, Escherichia coli, Klebsielle pneumoniae, Citrobacter freundii, Proteus vulgaris, 45 Pseudomonas aeruginosa, Desulfovibrio desulfuricans, Streptovorticillium rubrifreticuli, Aspergillus niger, Aspergillus versicolor, Penicillium funiculosum, Penicillium expansum, Penicillium glaucum, Paecilomyces variotii, Trichoderma viride, Chaetomium globosum, Aspergillus amstelodami, Phoma pigmentovora, Phoma violacea, Aureobasidium pullulans, Saccharomyces cerevisiae, Alternaria tenuis, Stemphylium macrosporideum, Cladosporium herbarum, Cladosporium resinae, Candida albicans, Trichophyton mentagrophytes, 50 Geotrichum candidans, Monilia sitophila, Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris, Nostoc muscorium, Oscillatoria limosa und Anabaena constricta.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulat. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstreichen des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als

Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylool, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiertmittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5, 80 Gew.-Teilen Xylool, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfinsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- III. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.
- IV. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfaktion vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfinsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfinsäure aus einer Sulfitablaage und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 6 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 9, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wässrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 7, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfinsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 8, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfinsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfinsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;
- X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 10, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfinsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfinsäure aus einer Sulfitablaage, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethylammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als

die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

5 Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol
 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril
 10 Methylenbisthiocyanat
 Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat
 Mercaptobenzthiazol
 1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze
 Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
 15 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol
 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on
 Trihydroxymethyl-nitro-methan
 Glutardialdehyd
 Chloracetamid
 20 Polyhexamethylenbisguanide
 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze
 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiadiazin-2-thion
 Hexahydrotriazin
 N,N-Methylochloracetamid
 25 2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on
 Oxazolidine
 Bisoxazolidine
 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane
 Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid
 30 Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid
 Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid
 Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid
 Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid
 Benzyl-dimethyl-alkyl-(C₁₂-C₁₈)-ammoniumchlorid
 35 Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid
 Cetylpyridiniumchlorid
 Cetylpyridiniumbromid
 Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid
 Laurylpyridiniumchlorid
 40 Laurylpyridiniumbisulfat
 Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid
 Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid
 n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid
 (Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆)
 45 Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniummethylsulfat
 n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid
 (Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄)
 Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid
 Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

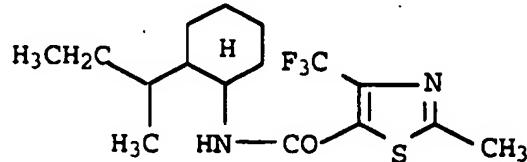
50 Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:

1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin
 Dimethylolharnstoff
 55 Tetramethylolacetylendiharnstoff
 Dimethylolglyoxalmonourein
 Hexamethylentetramin
 Glyoxal

Glutardialdehyd
 N-Methylol-chloracetamid
 1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin
 1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin
 5 Imidazolidinylharnstoff
 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid
 1,3-Bis-(β -ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin
 1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin
 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan
 10 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan
 2-Brom-2-nitropropandiol
 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]
 4,4-Diaminodiphenoxypyropan
 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol
 15 Sorbinsäure und ihre Salze
 p-Hydroxybenzoësäure und ihre Ester und Salze
 Zink-2-pyridinethiol-N-oxid
 2-[(Hydroxymethyl)amino]-ethanol
 Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid)
 20 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol
 Thio-bis-(4-chlorphenol)
 o-Phenyl-phenol
 Chlormethyl-dijodmethylsulfon
 p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal
 25 Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

1. N-[2-(1-Methylpropyl)-cyclohexyl]-2-methyl-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäureamid

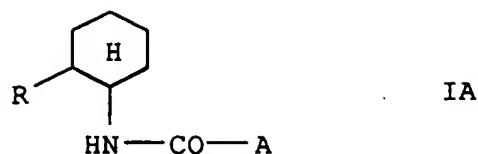


Zu einer Lösung 2,3 g trans-2-sec.-Butylcyclohexylamin und 1,5 g Triethylamin in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 3,4 g 2-Methyl-4-trifluormethylthiazol-5-carbonsäurechlorid zugetropft und 2 Stunden bei 45 25 °C nachgerührt. Nach Verdünnen des Ansatzes mit 300 ml Wasser und zweimaligem Extrahieren mit tert.-Butylmethylether, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels und Anteigen des Rückstands mit wenig n-Pentan isoliert man 2,3 g 2-Methyl-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-trans-2-sec-butylcyclohexylamid vom Fp. 112 - 113 °C.

50

55

Tabelle 1



10

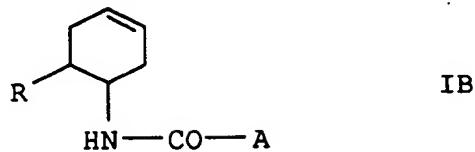
	Nr.	R	A	Fp. (°C)
15	1.01	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	117-119
	1.02	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	113-116
	1.03	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	2-Br-C ₆ H ₄	122-124
	1.04	CH ₂ CH ₃	2-Cl-pyridin-3-yl	190-191
	1.05	CH(CH ₃) ₂	2-Cl-pyridin-3-yl	134-136
	1.06	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	2-Cl-pyridin-3-yl	Öl
	1.07	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	2-CH ₃ -5,6-dihydro-[4H]-pyran-3-yl	128-130
25	1.08	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	3-CH ₃ -5,6-dihydro-1,4-oxathiin-2-yl	94- 98
	1.09	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	3-CH ₃ -furan-3-yl	102-104
	1.10	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	112-113
	1.11	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	89- 92
	1.12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Cl-pyridin-3-yl	145-147
	1.13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	126-127
	1.14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	147-148
35	1.15	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Cl-pyridin-3-yl	126-129
	1.16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	115-117
	1.17	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	123-125
	1.18	Cyclohexyl	2-Cl-pyridin-3-yl	126-128
	1.19	Cyclohexyl	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	138-142
	1.20	Cyclohexyl	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	167-171
	1.21	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	2-Cl-pyridin-3-yl	148-150
45	1.22	Cyclohexen-1-yl	2-Cl-pyridin-3-yl	130-131
	1.23	Cyclohexen-1-yl	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	130-133
	1.24	Cyclohexen-1-yl	2-CH ₃ -furan-3-yl	114-119
	1.25	Cyclohexen-1-yl	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	120-121
	1.26	Cyclohexen-1-yl	2,4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	110-112
	1.27	Cyclohexen-1-yl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	174-177
	1.28	CH ₂ C ₆ H ₅	2-Cl-pyridin-3-yl	161-162

55

	Nr.	R	A	Fp. (°C)
5	1.29	CH ₂ C ₆ H ₅	2, 4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	177-178
	1.30	CH ₂ C ₆ H ₅	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	178-179
	1.31	C ₆ H ₅	2-Cl-pyridin-3-yl	143-144
	1.32	C ₆ H ₅	2, 4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	142-144
	1.33	C ₆ H ₅	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	136-137
	1.34	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-pyridin-3-yl	145-150
10	1.35	4-F-C ₆ H ₄	2, 4-(CH ₃) ₂ -thiazol-5-yl	174-175
	1.36	4-F-C ₆ H ₄	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	152-153
	1.37	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-pyridin-3-yl	111-113
	1.38	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	3-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	132-134

Tabelle 2

20



25

35

Beispiele zur biologischen Wirkung:

40

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

45

Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit einer wässrigen Suspension [80 % Wirkstoff / 20 % Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnäß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Scheiben mit einer Sporensuspension [1,7•10⁶ Sporen pro ml; 2 % Biomalz; Wasser] des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und anschließend 4 Tage bei 18 °C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

50

Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontrollen einen Pilzbefall von 90 % auf, während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 24, 25, 26, 27 und 32 behandelten Paprika-Scheiben maximal zu 15 % befallen waren.

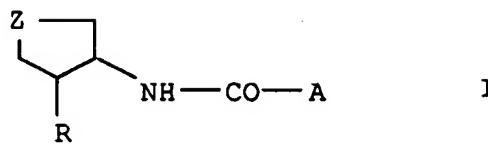
55

Bei einer Aufwandmenge von 1000 ppm der Verbindungen Nr. 4, 5 und 6 wiesen die behandelten Paprika-Scheiben maximal 15 % Befall auf, während Paprika-Scheiben, die mit 1000 ppm N-(2-Methylcyclohexyl)-2-chlornicotinsäureamid behandelt waren, einen Befall von 40 % aufwiesen.

Patentansprüche

1. N-Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide der Formel I

55



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

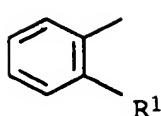
R C₂-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-

10 Alkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können; C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇- Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können; Phenyl oder Benzyl, wobei die Phenylringe jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

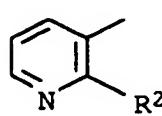
Z CH₂CH₂ oder CH=CH;

A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7

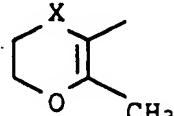
20



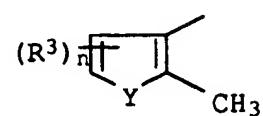
A1



A2

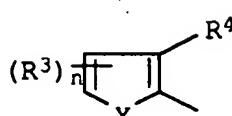


A3

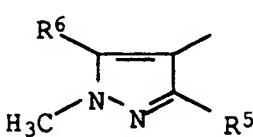


A4

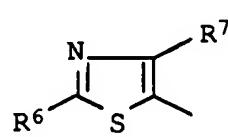
30



A5



A6



A7

35

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

40 X -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-,
Y -O- oder -S-;
R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁷ Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
R³ und R⁶ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;
n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

50 2. N-Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, in denen X und Y die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Halogen, Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

R² Halogen oder C₁-Halogenalkyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

55 R⁴ Halogen, oder Methyl;

R⁵ Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

R⁶ Wasserstoff, Halogen oder Methyl;

R⁷ Halogen, Methyl oder C₁-Halogenalkyl.

3. N-Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, in denen X und Y die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

5 R¹ Chlor, Brom, Jod, Methyl oder Trifluormethyl;
 R² Chlor oder Trifluormethyl;
 R³ Wasserstoff oder Methyl;
 n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;
 R⁴ Chlor oder Methyl;
 10 R⁵ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;
 R⁶ Wasserstoff, Chlor oder Methyl;
 R⁷ Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

4. N-Cyclohex(en)ylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in denen die Reste R und NHCOA trans zueinander stehen.

15 5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II

20 Hal-CO-A II

in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem Cyclohexylamin der Formel III



30 umsetzt.

6. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4 und inerte Zusatzstoffe.

35 7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4 behandelt.

40 8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

9. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4 zur Bekämpfung von Botrytis.

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	FR-A-2 267 043 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche *	1-9	C07C233/65 C07D213/82 C07D327/06 C07D333/38
D	& DE-A-24 17 216 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) ---		
X	FR-A-2 337 997 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) *Seite5, Verbindung28* * Ansprüche 1,9,10 *	1-3,6-9	C07D231/14 C07D277/56 C07D335/02 C07D309/28 C07D307/68
X	FR-A-1 546 183 (UNIROYAL INC.) *Résumé; Seiten6-7, Verbindung 30* ---	1-3,6-9	A01N43/40 A01N43/50 A01N43/78
X	DE-A-19 14 954 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) * Seite 20; Ansprüche 1-5 *	1-3,6-9	A01N43/84 A01N37/22
X	FR-A-1 477 062 (UNITED STATES RUBBER COMPANY) *Résumé, Seiten7-10* ---	1-3,6-9	
X	US-A-3 969 510 (HANS OSIEKA ET AL) * das ganze Dokument * ---	1-3,6-9	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)
X	FR-A-2 090 665 (BADISCHE ANILIN UND SODA-FABRIK AG.) * Ansprüche *	1-3,6-9	C07C C07D
D, X	PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY Bd. 34, Nr. 3, Juli 1989, NEW YORK Seiten 255 - 276 G.A.WHITE 'Substituted 2-methylbenzanilides and structurally related carboxamides' *Seiten 255-257, 259, 273 *	1-3,6-9 -/-	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	17. Dezember 1993	Henry, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 9, 27. Februar 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 75301x, Seite 631 ; * Zusammenfassung * & PL-A-142 442 (POLITECHNIKA SZCZECINSKA) 31. Oktober 1987 ---	1,6-8	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 19, 11. November 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 115750j, ABDEL-LATEEF ET AL 'Systemic and chemotherapeutic fungicidal activity-chemical structure relation of some 4-methyl-5-thiazolecarboxylic acid derivatives. Laboratory screening tests' Seite 142 ; * Zusammenfassung * & ACTA PHYTOPATHOL. Bd. 8, Nr. 3 , 1973 Seiten 269 - 282 -----	1,6-8	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.5)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	17. Dezember 1993	Henry, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	